

19 BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

Patentschrift DE 3820030 C1

21 Aktenzeichen: P 38 20 030.9-42
22 Anmeldetag: 13. 6. 88
43 Offenlegungstag: —
45 Veröffentlichungstag der Patenterteilung: 27. 7. 89

51 Int. Cl. 4:

C08 B 11/193

C 08 B 31/12
A 61 K 7/06
// C11D 3/22,
D06M 15/09,
D21H 3/20,
C07C 101/30

DE 3820030 C1

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

73 Patentinhaber:

Th. Goldschmidt AG, 4300 Essen, DE

72 Erfinder:

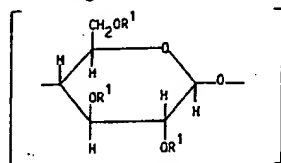
Grüning, Burghard, Dipl.-Chem. Dr.; Hoffmann, Klaus; Koerner, Götz, Dr.; Kollmeier, Hans-Joachim, Dr., 4300 Essen, DE

56 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:

US 34 72 840
JP 80-43 165

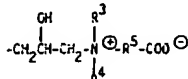
54 Betaingruppen aufweisende Polysaccharide mit wiederkehrenden Anhydroglucoseeinheiten, deren Herstellung und deren Verwendung in kosmetischen Zubereitungen und N-(3-Chlor-2-hydroxypropyl)-N-carboxyalkyl-N,N-dialkylammonium-betaine

Betaingruppen aufweisende Polysaccharide mit wiederkehrenden Anhydroglucoseeinheiten der durchschnittlichen, allgemeinen Formel



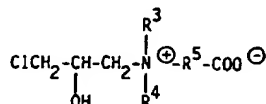
wobei die Reste R¹ gleich oder verschieden sind und Methyl, (C_nH_{2n}O)_m R² oder (CH₂-CHO)_p R² Reste bedeuten,

bei denen n = 2 oder 3, m = 0 bis 10, p = 0 bis 10 sind und R² ein Wasserstoffatom oder die Betaingruppe der allgemeinen Formel



R³, R⁴ gleich oder verschieden sind und einen Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeuten und R⁵ ein zweiwertiger aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen ist, mit der Maßgabe, daß im Polysaccharidmolekül mindestens 0,5% der Reste R¹ die Bedeutung der Betaingruppe haben, sowie Verfahren zur Herstellung dieser Verbindungen und

deren Verwendung in kosmetischen Zubereitungen, insbesondere zur Pflege der Haare. Es werden als Zwischenprodukte außerdem Verbindungen der allgemeinen Formel



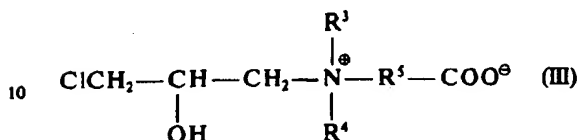
wobei die Substituenten R³, R⁴ und R⁵ die angegebenen Bedeutungen haben, beansprucht.

DE 3820030 C1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft Betaingruppen aufweisende Polysaccharide mit wiederkehrenden Anhydroglucoseeinheiten sowie ein Verfahren zur Herstellung dieser Verbindungen und deren Verwendung in kosmetischen Zubereitungen, insbesondere zur Pflege der Haare.

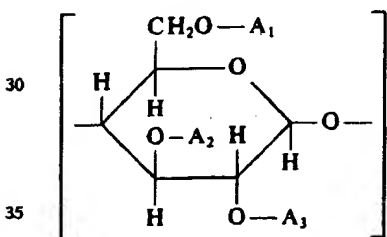
Die Erfindung betrifft ferner Verbindungen der allgemeinen Formel



wobei R^3 , R^4 gleich oder verschieden sind und einen Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeuten und R^5 ein zweiwertiger aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen ist, als Zwischenprodukte zur Herstellung der Betaingruppen aufweisenden Polysaccharide mit wiederkehrenden Anhydroglucoseeinheiten.

Aus dem Stand der Technik sind Betaingruppen enthaltende Derivate der Hydroxyethylcellulose bekannt. Diese Produkte haben jedoch noch nicht befriedigende Eigenschaften bei ihrer Verwendung in der Kosmetik, insbesondere bei der Herstellung von Produkten zur Haarpflege. Ein weiterer Nachteil ist darin zu erkennen, daß bei der Herstellung dieser Produkte Reaktionspartner verwendet werden, welche physiologisch nicht unbedenklich sind und deren vollständige Entfernung aus dem Endprodukt nicht ohne weiteres möglich ist bzw. Maßnahmen erfordert, die eine wirtschaftliche Anwendung der Verbindungen unmöglich macht.

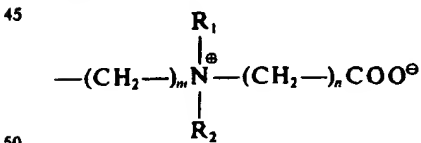
Zu diesem Stand der Technik wird die JP-OS 80-43 165 genannt. In dieser Offenlegungsschrift wird Schutz für amphotere Derivate der Hydroxyethylcellulose begehrt, wobei diese Derivate durch wenigstens 50 Struktureinheiten der allgemeinen Formel



gekennzeichnet sind. In dieser allgemeinen Formel bedeuten

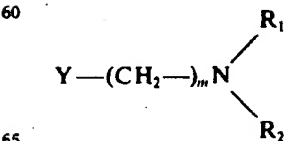
- A_1 die Gruppe $-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}-)_p\text{X}_1$
 A_2 die Gruppe $-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}-)_q\text{X}_2$
 A_3 die Gruppe $-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}-)_r\text{X}_3$

wobei X_1 , X_2 und X_3 entweder ein Wasserstoffatom oder eine amphotere Gruppe der allgemeinen Formel



sind, in der R_1 und R_2 eine Methyl- oder Ethylgruppe sind, m eine ganze Zahl von 1 bis 6 und n eine ganze Zahl von 1 bis 2 ist, p , q und $r=0$ oder eine ganze Zahl nicht kleiner als 1 sind, wobei die durchschnittliche Molzahl der Oxyethylengruppen je Struktureinheit 0,5 bis 3,0 beträgt und der durchschnittliche Substitutionsgrad durch amphotere Gruppen je Struktureinheit 0,02 bis 1,0 ist. Aus dieser Formelbeschreibung geht hervor, daß die betainische Gruppe über Etherverbindungen mit dem Gerüst der Cellulose verbunden ist.

Diese Verbindungen werden entsprechend der JP-OS 80-43 165 dadurch hergestellt, daß man, vereinfacht ausgedrückt, zunächst eine entsprechende Hydroxyethylcellulose mit Dialkylaminoalkylhalogeniden der allgemeinen Formel



in Gegenwart von Alkali umgesetzt, wobei Y ein Halogenatom ist und die Reste R_1 , R_2 und der Index m die bereits angegebene Bedeutung haben, und danach das erhaltene Zwischenprodukt mit einer Monohalogencarbonsäure

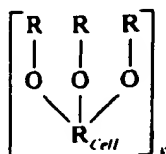
oder Acrylsäure in Gegenwart von Alkali umsetzt.

Dieses Verfahren hat sich aus mehreren Gründen als nachteilig erwiesen.

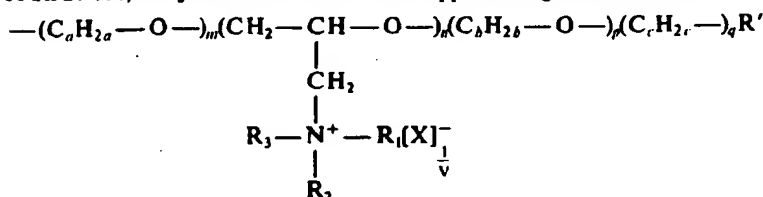
Das in der ersten Verfahrensstufe verwendete Dialkylaminoalkylhalogenid ist ein physiologisch nicht unbedenkliches Alkylierungsmittel, welches insbesondere bei der Anwendung der Endprodukte in der Kosmetik nicht im Produkt verbleiben sollte. Die Entfernung des Dialkylaminoalkylhalogenids ist aber in quantitativer Weise praktisch nicht möglich.

Ein weiterer Nachteil besteht darin, daß das in der ersten Stufe entstehende tertiäre Amin mit weiterem Dialkylaminoalkylhalogenid leichter reagiert als noch nicht umgesetzte Hydroxyethylgruppen der Hydroxyethylcellulose. Dies führt dann in einer Nebenreaktion infolge Anlagerung eines zweiten Dialkylaminoalkylhalogenids zur Ausbildung von Derivaten mit quaternären Aminogruppen, die im Endprodukt dann neben den Derivaten mit betainischen Gruppen vorliegen. Hierdurch wird aber die Verträglichkeit der Produkte mit anionischen Tensiden beträchtlich herabgesetzt. Dies ist anwendungstechnisch von Nachteil, da Produkte zur Pflege der Haare in vielen Fällen zusätzlich anionische Tenside enthalten. Der anwendungstechnische erwünschte Vorteil der besseren Verträglichkeit der Betaingruppen enthaltenden Verbindungen wird somit gemindert oder entfällt.

Betaingruppen enthaltende Derivate der Hydroxyethylcellulose sind unter bestimmten Annahmen auch in der US-PS 34 72 840 offenbart. In dieser US-Patentschrift wird ein quaternären Stickstoff enthaltender Celluloseether der allgemeinen Formel

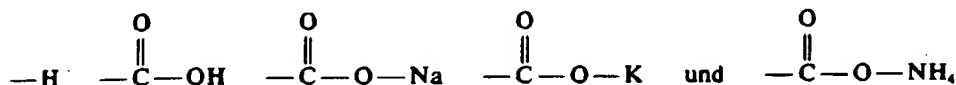


beansprucht. Der Rest R_{Cell} ist der Rest einer Anhydroglucoseeinheit. y ist eine ganze Zahl mit einem Wert von 50 bis 20 000, und jedes R bedeutet eine Gruppe der allgemeinen Formel



Hierin bedeuten:

a eine ganze Zahl mit einem Wert von 2 bis 3,
 b eine ganze Zahl mit einem Wert von 2 bis 3,
 c eine ganze Zahl mit einem Wert von 1 bis 3,
 m eine ganze Zahl mit einem Wert von 0 bis 10,
 n eine ganze Zahl mit einem Wert von 0 bis 3,
 p eine ganze Zahl mit einem Wert von 0 bis 10,
 q eine ganze Zahl mit einem Wert von 0 bis 1,
 R' ist ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus



mit der Maßgabe, daß $\text{R}' = \text{H}$ ist, wenn $q = 0$ ist.

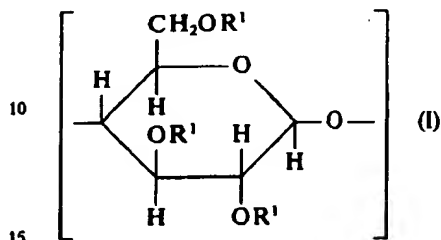
R_1 , R_2 , R_3 bedeuten jeweils eine Alkyl-, Aryl-, Aralkyl-, Alkaryl-, Cycloalkyl-, Alkoxyalkyl- oder Alkoxyarylgruppe mit bis zu 10 Kohlenstoffatomen. V ist eine ganze Zahl, die der Wertigkeit von X entspricht (bei dieser Zitierung sind zur Abkürzung und besseren Verständlichkeit einige Bedingungen nicht berücksichtigt worden).

In dieser US-Patentschrift ist der Grenzfall erwähnt, daß das Anion X ganz oder teilweise dann entfallen kann, wenn R' eine Carboxylgruppe ist, die mit der quaternären Ammoniumgruppe ein inneres Salz bildet. In diesem Falle liegt eine betainische Struktur vor. Wird das Anion X nur zu einem Teil verdrängt, sind wiederum die Nachteile zu beobachten, die Produkte zu eigen sind, bei denen quaternäre Ammoniumgruppen neben Betaingruppen vorliegen, nämlich schlechte oder nicht ausreichende Verträglichkeit mit anionischen Tensiden. Cellulosederivate, die in ihrer Struktur diesen Vorgaben entsprechen, ergeben jedoch keine klaren wäßrigen Lösungen. Darüber hinaus weisen auch diese Verbindungen keine befriedigenden Eigenschaften auf, wenn sie im kosmetischen Bereich, insbesondere in kosmetischen Zubereitungen zur Pflege der Haare, verwendet werden.

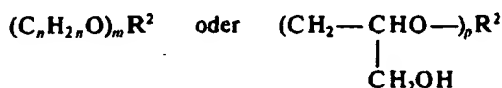
Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Betaingruppen aufweisende Polysaccharide mit wiederkehrenden Anhydroglucoseeinheiten zu finden, welche als Verdickungsmittel, als Schutzkolloide, aber insbesondere als Wirkstoffe in kosmetischen Zubereitungen zur Pflege der Haare verwendet werden können und dabei bessere Haarpflegeeigenschaften aufweisen. Die Produkte sollen eine verbesserte, auf jeden Fall aber ausreichende Verträglichkeit mit anionischen Tensiden besitzen. Sie sollen gute Lösungseigenschaften zeigen. Insbesondere sollen die neuen Produkte bei ihrer Anwendung auf dem Haar verbesserten Glanz, Griff und

Kämmbarkeit verursachen. Die Substantivität der Produkte soll dabei so ausgewogen sein, daß eine Anreicherung der Wirkstoffe auf dem Haar auch bei mehrmaliger Anwendung vermieden wird.

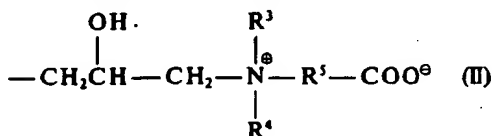
Es wurde nun gefunden, daß Betaingruppen aufweisende Polysaccharide mit wiederkehrenden Anhydroglucoseeinheiten dieses Eigenschaftsprofil besitzen, wenn sie erfindungsgemäß der durchschnittlichen, allgemeinen Formel



entsprechen, wobei die Reste R^1 gleich oder verschieden sind und Methyl,



Reste bedeuten, bei denen $n=2$ oder 3 , $m=0$ bis 10 , $p=0$ bis 10 sind und R^2 ein Wasserstoffatom oder die Betaingruppe der allgemeinen Formel

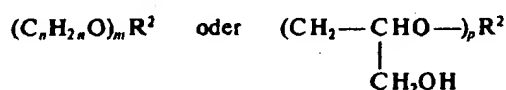


ist, in der

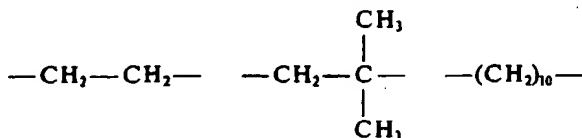
R^3 , R^4 gleich oder verschieden sind und einen Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeuten und R^5 ein zweiwertiger aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen ist,

mit der Maßgabe, daß im Polysaccharidmolekül mindestens 0,5% der Reste R^1 die Bedeutung der Betaingruppe haben.

Die Reste R^1 können innerhalb der Anhydroglucoseeinheit bzw. innerhalb des aus diesen Einheiten aufgebauten Polysaccharids gleich oder verschieden sein. Mindestens 0,5% der Reste R^1 müssen dabei die Bedeutung der Betaingruppe II aufweisen. Vorzugsweise sind 5 bis 20% der Reste R^1 derartige Betaingruppen. Innerhalb der

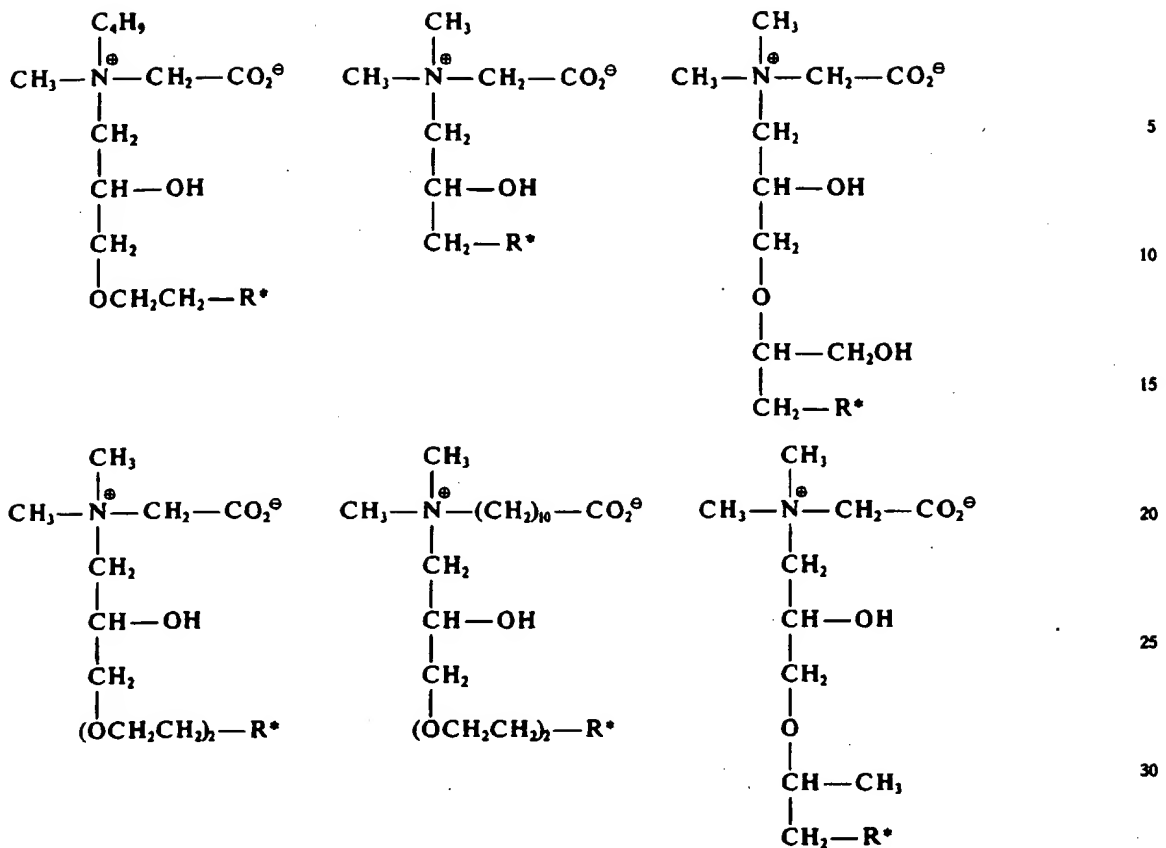


ist $n=2$ oder 3 , vorzugsweise 2 , $m=0$ bis 10 , vorzugsweise $0,3$ bis 3 , und $p=0$ bis 10 , vorzugsweise 0 . In der Betaingruppe II können R^3 und R^4 gleich oder verschieden sein und einen Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeuten. Sie sind vorzugsweise Methylreste. R^5 ist ein zweiwertiger aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen. Beispiele solcher zweiwertiger aliphatischer Kohlenwasserstoffreste sind



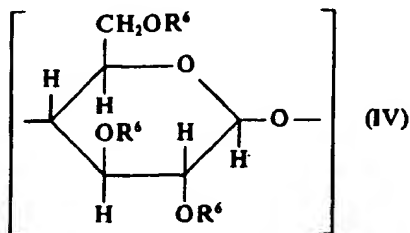
Vorzugsweise ist $R^5 = \text{CH}_2-$.

Beispiele von Betaingruppen aufweisenden und mit einer Anhydroglucoseeinheit verbundenen Resten sind in den folgenden Formeln wiedergegeben, in denen R^* für einen gegebenenfalls partiell methylsubstituierten Anhydroglucoserest steht, der aus einer Polymerkette der Cellulose oder der Stärke stammen kann:

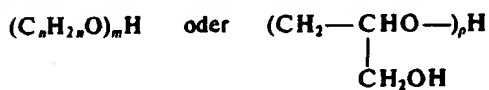


Je nach Art der Bindungen der Anhydroglucoseeinheiten untereinander handelt es sich bei den Polysacchariden um Derivate der Stärke (α -glycosidische Verknüpfung) oder der Cellulose (β -glycosidische Verknüpfung). Die Derivate der Cellulose sind bevorzugt. Dabei sind die Derivate der Hydroxyethylcellulose bevorzugt, d. h. diejenigen Polysaccharide, bei denen ein Teil der Reste R^1 den Rest $(C_6H_{2n}O)_m R^2$ bedeutet.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung besteht in dem Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen des Patentanspruchs 1. Dieses Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß man Polysaccharide mit wiederkehrenden Anhydroglucoseeinheiten der durchschnittlichen, allgemeinen Formel



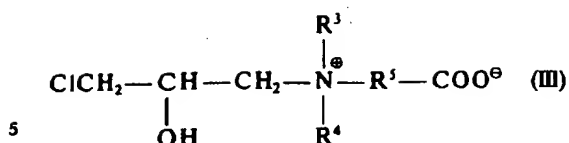
wobei die Reste R^6 gleich oder verschieden sind und CH_3



Reste bedeuten,

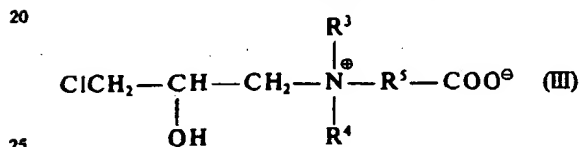
bei denen n , m und p wie in Anspruch 1 definiert sind, jedoch höchstens 70% der Summe der Reste R⁶ Methylreste sein dürfen.

in einem gegebenenfalls Wasser enthaltenden polaren organischen Lösungsmittel aufschlämmt und, bezogen auf Anhydroglucoseeinheit, mindestens 0,1- bis 3molare Mengen NaOH zusetzt, die alkalische Suspension 10 bis 120 Minuten bei 0 bis 30°C stehen läßt und gegebenenfalls rührt, dann, bezogen auf Anhydroglucoseeinheiten, 0,1- bis 3molare Mengen



gelöst in Wasser oder einem gegebenenfalls Wasser enthaltenden polaren organischen Lösungsmittel, zugibt, bei Temperaturen von 30 bis 80°C unter Rühren 0,5 bis 12 Stunden reagieren läßt und nach beendeter Reaktion gegebenenfalls neutralisiert und das Produkt durch Filtrieren, Waschen und Trocknen isoliert.

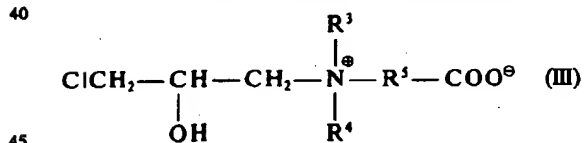
Bei diesem Verfahren werden somit zunächst die Polysaccharide in einem polaren organischen Lösungsmittel, welches wenigstens teilweise mit Wasser mischbar ist, aufgeschlämmt. Als polares organisches Lösungsmittel verwendet man zweckmäßig niedere aliphatische Alkohole, Ether oder Ketone, wie z. B. Isopropylalkohol, tert.-Butylalkohol, Dioxan, Tetrahydrofuran, Methylethylketon oder Aceton. Diesem polaren organischen Lösungsmittel kann gegebenenfalls bis zu 20% Wasser zugesetzt werden. Die Aufschlämmungen enthalten dabei vorzugsweise 1 bis 25 Gew.-% Feststoffe. Der Aufschlämmung setzt man nun NaOH in Mengen von mindestens 0,1 bis 3 Mol, bezogen auf Anhydroglucoseeinheit, vorzugsweise 0,5 bis 1,5 Mol NaOH zu. Zweckmäßig verwendet man NaOH in Form einer konzentrierten wäßrigen Lösung. Die so erhaltene alkalische Aufschlämmung läßt man nun 10 bis 120 Minuten bei 0 bis 30°C stehen, wobei das Polysaccharid quillt und aktiviert wird. Der so vorbereiteten Aufschlämmung setzt man nun eine Lösung der Verbindung



in Wasser oder einem gegebenenfalls Wasser enthaltenden polaren organischen Lösungsmittel zu. Hierbei verwendet man zweckmäßig die gleichen vorerwähnten organischen Lösungsmittel. Die Reaktion läuft nun während eines Zeitraumes von 0,5 bis 12 Stunden innerhalb eines Temperaturbereiches von 30 bis 80°C ab. Vorzugsweise beträgt die Reaktionszeit 2 bis 8 Stunden bei einer Temperatur von 40 bis 60°C. Das Reaktionsgemisch wird dabei geführt. Nach der Reaktion neutralisiert man einen gegebenenfalls vorliegenden Überschuß der Natriumhydroxidlösung mit einer Säure, vorzugsweise Essigsäure, und filtriert das Umsetzungsprodukt ab. Das filtrierte Produkt wird gewaschen und getrocknet. Dazu kann Wasser im Gemisch mit einem der vorerwähnten polaren organischen Lösungsmittel verwendet werden.

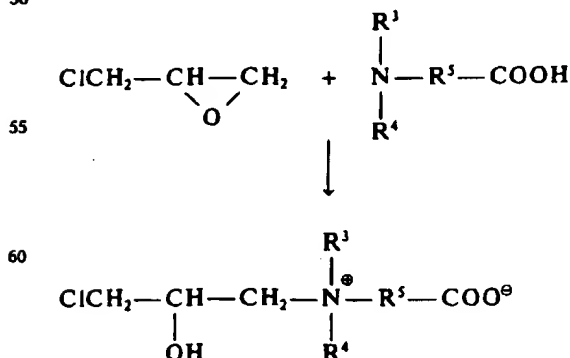
Beispiele von bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zu verwendenden Polysacchariden sind Hydroxyethylcellulose, Hydroxyethylmethylcellulose, Hydroxypropylcellulose und Stärke. Ein weiteres Beispiel ist Dihydroxypropylcellulose, wobei unter dieser Bezeichnung eine Cellulose zu verstehen ist, die mit Glycidol umgesetzt worden ist.

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens verwendete Verbindung der allgemeinen Formel



ist neu und wird im Rahmen vorliegender Erfindung als zur Herstellung der erfindungsgemäßen Betaingruppen aufweisenden Polysaccharide als Zwischenprodukt beansprucht.

Diese Verbindung kann entsprechend folgendem Reaktionsschema hergestellt werden



Zur Durchführung der Reaktion löst man die Dialkylaminosäure in Wasser oder suspendiert diese in einem niedrigen aliphatischen Alkohol, wie z. B. Isopropanol, und läßt Epichlorhydrin zu der Lösung bzw. Suspension

tropfen. Die Reaktionstemperatur beträgt etwa 40 bis 80°C. Die Reaktionsdauer beträgt 2 bis 8 Stunden. Man kann die erhaltene Lösung ohne Entfernung des Lösungsmittels zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens direkt verwenden.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Betaingruppen aufweisenden Polysaccharide in kosmetischen Zubereitungen, insbesondere zur Pflege der Haare. Die erfindungsgemäßen Verbindungen weisen die eingangs geforderten Eigenschaften in besonderem Maße auf.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen lassen sich zusammen mit anionischen Tensiden verarbeiten, ohne daß Trübungen oder Ausfällungen zu beobachten sind. Behandelt man Haare mit wäßrigen Zubereitungen der erfindungsgemäßen Verbindungen, erhalten die Haare den gewünschten Glanz, einen angenehmen geschmeidigen Griff und sind gut kämmbar. Die Produkte haben sich insbesondere zur Pflege geschädigter Haare als brauchbar erwiesen.

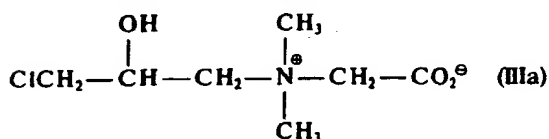
Die erfindungsgemäßen Verbindungen sollen dabei in den wäßrigen Zubereitungen in einer Menge von 0,1 bis 2,5 Gew.-% enthalten sein. Hautreizungen oder Haarschädigungen sind mit den erfindungsgemäßen Verbindungen nicht beobachtet worden.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen können außerdem zur Verdickung wäßriger Lösungen oder wäßriger Suspensionen verwendet werden. Sie eignen sich zur Behandlung von Textilfasern oder daraus hergestellten Garnen oder flächigen Textilien, wobei wiederum die Verbesserung des Griffs bei Herabsetzung der elektrostatischen Aufladung im Vordergrund steht. Die erfindungsgemäßen Verbindungen können ferner bei der Herstellung von Papier dem Papierbrei zugesetzt werden. Die Verbindungen können ferner zur Verdickung von wäßrigen Bindemitteln verwendet werden.

In den folgenden Beispielen wird die Herstellung der Verbindungen gemäß Patentanspruch 1 und 2 gezeigt. Es werden ferner die anwendungstechnischen Eigenschaften der Verbindungen im Vergleich zu Produkten des Standes der Technik gezeigt.

I Herstellung erfindungsgemäßer betainischer Modifizierungsmittel

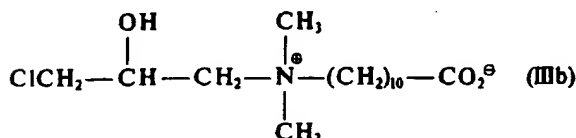
1. Zu 27,1 g Dimethylglycin und 102 g Wasser werden unter Rühren bei 50°C innerhalb von 2 h 23,2 g Epichlorhydrin getropft. Das anfangs zweiphasige System wird mit fortschreitender Reaktion klar. Nach 2 h ist das Epichlorhydrin verbraucht, der gaschromatographisch bestimmte Gehalt beträgt <0,02 Gew.-%. Für die Aufnahme eines ¹H-NMR-Spektrums wird ein Teil des Produktes vom Lösungsmittel befreit. Charakteristische Signale im ¹H-NMR-Spektrum, aufgenommen in d-DMSO, sind der Peak der Methylgruppen am quartären Stickstoffatom bei δ=3,2 ppm und der Peak der Methylgruppen am nicht quaternierten Stickstoffatom des nicht umgesetzten Dimethylglycins bei δ=2,6 ppm. Das Intensitätsverhältnis dieser Signale läßt auf eine Ausbeute von 54% von N-(3-Chlor-2-hydroxypropyl)-N,N-dimethylammoniumbetain der Formel IIIa



bezogen auf eingesetztes Dimethylglycin, schließen.

2. Zu 27,1 g Dimethylglycin und 27,1 g Isopropanol werden unter Rühren bei 50°C innerhalb von 2 h 23,2 g Epichlorhydrin getropft. Das anfangs in suspensierter Form vorliegende Dimethylglycin geht nach etwa 2 h unter leicht exothermer Reaktion in Lösung. Die Temperatur wird bei 50°C gehalten. Die gesamte Reaktionszeit nach dem Zutropfen beträgt 4 h. Der Epichlorhydringehalt ist danach auf <0,02 Gew.-% abgesunken. Für die Aufnahme eines ¹H-NMR-Spektrums wird ein Teil des Produktes vom Lösungsmittel befreit. Die charakteristischen Signale der Methylsubstituenten am Stickstoffatom werden, wie in Beispiel 1 beschrieben, quantitativ ausgewertet. Es ergibt sich eine Ausbeute von 87% von N-(3-Chlor-2-hydroxypropyl)-N-(carboxymethyl)-N,N-dimethylammoniumbetain der Formel IIIa (vgl. Abschnitt I, 1.), bezogen auf Dimethylglycin. Die gebrauchsfertige Lösung des zwitterionischen Modifizierungsmittels enthält 65% Festkörper.

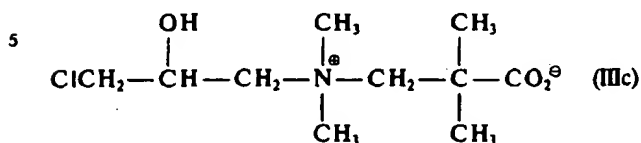
3. Zu 13,5 g 11-Dimethylaminoundecansäure und 37,8 g Isopropanol werden unter Rühren bei 50°C innerhalb von 2 h 5,2 g Epichlorhydrin getropft. Die Reaktionstemperatur wird über 4 h beibehalten. Anschließend ist der Epichlorhydringehalt auf <0,1 Gew.-% abgesunken. Zur Bestimmung der Ausbeute mit Hilfe eines ¹H-NMR-Spektrums wird, wie in Abschnitt I, 1., angegeben, verfahren. Es ergibt sich eine Ausbeute von 72% von N-(3-Chlor-2-hydroxypropyl)-N-(10-carboxydecyl)-N,N-dimethylammoniumbetain der Formel IIIb



bezogen auf 11-Dimethylaminoundecansäure. Die gebrauchsfertige Lösung des zwitterionischen Modifizierungsmittels enthält 33% Festkörper.

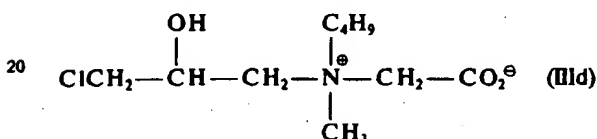
4. Zu 14,4 g 3-Dimethylamino-2,2-dimethylpropionsäure und 59,3 g Isopropanol werden unter Rühren bei 50°C innerhalb von 2 h 9,2 g Epichlorhydrin zugetropft. Die Reaktionsbedingungen werden über weitere 6 h aufrechterhalten. Anschließend ist das Epichlorhydrin bis auf einen Anteil von 0,25 Gew.-% im Reaktionsge-

misch verbraucht. Zur Bestimmung der Ausbeute mit Hilfe eines ^1H -NMR-Spektrums wird, wie in Abschnitt I, 1., angegeben, verfahren. Es ergibt sich eine Ausbeute von 82% von N-(3-Chlor-2-hydroxypropyl)-N-(2-carboxy-2,2-dimethylpropyl)-N,N-dimethylammoniumbetain der Formel IIIc



bezogen auf 3-Dimethylamino-2,2-dimethylpropionsäure. Die gebrauchsfertige Lösung des zwitterionischen Modifizierungsmittels enthält 28,5% Festkörper.

5. Zu 43,1 g N-Butyl-N-methylaminoessigsäure und 189,4 g Isopropanol werden innerhalb von 2 h bei 50°C 27,5 g Epichlorhydrin getropft. Die Reaktionsbedingungen werden über weitere 6 h aufrechterhalten. Anschließend ist der Epichlorhydringehalt auf 0,01 Gew.-% abgesunken. Zur Bestimmung der Ausbeute mit Hilfe eines ^1H -NMR-Spektrums wird, wie in Abschnitt I, 1., angegeben, verfahren. Es ergibt sich eine Ausbeute von 72% von N-(3-Chlor-2-hydroxypropyl)-N-(carboxymethyl)-N-butyl-N-methylammoniumbetain der Formel III d



bezogen auf N-Butyl-N-methylaminoessigsäure. Die gebrauchsfertige Lösung des zwitterionischen Modifizierungsmittels enthält 27% Festkörper.

II Herstellung erfindungsgemäßer Polysaccharide mit Betaingruppen

1. 25 g Hydroxyethylcellulose des Handels (Brookfield-Viskosität, 2%ig: 6000 mPa s) werden in 160 ml Aceton aufgeschlämmt, bei Raumtemperatur mit 7,4 g NaOH (40%ig) versetzt und anschließend 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Bei 40°C werden innerhalb von 15 min 19,2 g der gebrauchsfertigen Lösung des Modifizierungsmittels gemäß Abschnitt I, 2., zusammen mit 7 g Wasser zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird 8 h bei 40°C gerührt. Anschließend wird mit 9 g Essigsäure versetzt, abgekühlt und filtriert. Die modifizierte Cellulose wird mit einem Gemisch aus 90 Teilen Aceton und 10 Teilen Wasser, anschließend mit reinem Aceton gewaschen und bei 50°C und 60 mbar bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Der Stickstoffgehalt wird zu 2,2% N bestimmt. Die Brookfield-Viskosität einer 2%igen wäßrigen Lösung des Cellulosebetains beträgt 300 mPa s.

2. 25 g Hydroxyethylcellulose des Handels (Brookfield-Viskosität, 2%ig: 15 000 mPa s) werden in 160 ml Aceton aufgeschlämmt, bei Raumtemperatur mit 7,4 g NaOH (40%ig) versetzt und anschließend 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Bei 40°C werden innerhalb von 15 min 19,2 g der gebrauchsfertigen Lösung des Modifizierungsmittels gemäß Abschnitt I, 2., zusammen mit 7 g Wasser zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird 8 h bei 40°C gerührt. Anschließend wird mit 9 g Essigsäure versetzt, abgekühlt und filtriert. Die modifizierte Cellulose wird mit einem Gemisch aus 90 Teilen Aceton und 10 Teilen Wasser, anschließend mit reinem Aceton gewaschen und bei 50°C und 60 mbar bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Der Stickstoffgehalt wird zu 2,2% N bestimmt. Die Brookfield-Viskosität einer 2%igen wäßrigen Lösung des Cellulosebetains beträgt 1800 mPa s.

3. 13 g Hydroxyethylcellulose des Handels (Brookfield-Viskosität, 2%ig: 40 000 mPa s) werden in 85 ml Aceton aufgeschlämmt, bei Raumtemperatur mit 3,9 g NaOH (40%ig) versetzt und anschließend 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Bei 50°C werden innerhalb von 15 min 35 g der gebrauchsfertigen Lösung des Modifizierungsmittels gemäß Abschnitt I, 3., zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird 4 h bei 50°C gerührt. Anschließend wird mit 4,5 g Essigsäure versetzt, abgekühlt und filtriert. Die modifizierte Cellulose wird mit einem Gemisch aus 90 Teilen Aceton und 10 Teilen Wasser, anschließend mit reinem Aceton gewaschen und bei 50°C und 60 mbar getrocknet. Der Stickstoffgehalt beträgt 0,5% N.

4. 19 g Hydroxyethylcellulose des Handels (Brookfield-Viskosität, 2%ig: 40 000 mPa s) werden in 200 ml Aceton aufgeschlämmt, bei Raumtemperatur mit 5,6 g NaOH (40%ig) versetzt und anschließend 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Bei 40°C werden innerhalb von 15 min 30 g der gebrauchsfertigen Lösung des Modifizierungsmittels gemäß Abschnitt I, 4., zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird 4 h bei 50°C gerührt. Anschließend wird mit 6,5 g Essigsäure versetzt, abgekühlt und filtriert. Die modifizierte Cellulose wird mit einem Gemisch aus 90 Teilen Aceton und 10 Teilen Wasser, anschließend mit reinem Aceton gewaschen und bei 50°C und 60 mbar getrocknet. Der Stickstoffgehalt beträgt 1,6% N.

5. 16,2 g Hydroxyethylcellulose des Handels (Brookfield-Viskosität, 2%ig: 40 000 mPa s) werden in 100 ml Aceton aufgeschlämmt, bei Raumtemperatur mit 4,8 g NaOH (40%ig) versetzt und anschließend 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Bei 50°C werden innerhalb von 15 min 7,5 g der gebrauchsfertigen Lösung des Modifizierungsmittels gemäß Abschnitt I, 5., zusammen mit 4,5 g Wasser zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird 4 h bei 50°C gerührt. Anschließend wird mit 5,8 g Essigsäure versetzt, abgekühlt und filtriert. Die modifizierte Cellulose wird mit einem Gemisch aus 90 Teilen Aceton und 10 Teilen Wasser, anschließend mit reinem Aceton gewaschen und bei 50°C und 60 mbar getrocknet. Der Stickstoffgehalt beträgt 1,0% N.

6. 26 g lösliche Stärke werden in 135 ml Isopropanol aufgeschlämmt, bei Raumtemperatur mit 3,9 g NaOH (40%ig) versetzt und anschließend 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Bei 50°C werden innerhalb von 15 min

16,5 g der gebrauchsfertigen Lösung des Modifizierungsmittels gemäß Abschnitt I, 2, zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird 4 h bei 50°C gerührt. Anschließend wird mit 3,1 g Essigsäure versetzt, abgekühlt und filtriert. Die modifizierte Cellulose wird mit einem Gemisch aus 90 Teilen Isopropanol und 10 Teilen Wasser, anschließend mit reinem Isopropanol gewaschen und bei 50°C und 60 mbar getrocknet. Der Stickstoffgehalt beträgt 0,4% N.

7. Gebleichter Buchensulfitzellstoff (mittelviskos) wird zu Teilchen mit maximaler Faserlänge von ca. 1 mm zerkleinert. Eine Glasapparatur wird mit Intensivkühler und temperierbarem Tropftrichter ausgerüstet. Intensivkühler und Tropftrichter werden mit Hilfe eines Kryomaten bei -15°C betrieben. In dieser Glasapparatur werden 34,3 g des zerkleinerten Buchensulfitzellstoffes in 650 ml Lösungsmittel, bestehend aus 85 Teilen Isopropanol und 15 Teilen Wasser, suspendiert und 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Die Suspension wird mit 45,3 ml Natronlauge (20%ig) versetzt und weitere 45 min bei Raumtemperatur gerührt. Innerhalb von 20 min werden daraufhin 33,6 g Ethylenoxid zugetropft. Anschließend wird der Ansatz auf 50°C erwärmt und 2 h bei dieser Temperatur gehalten. Danach wird bei gleichbleibender Temperatur eine gebrauchsfertige Lösung des zwitterionischen Modifizierungsmittels gemäß Abschnitt I, 2, innerhalb von 20 min zugetropft. Im weiteren Verlauf der Reaktion wird 2 h bei 60°C gerührt, schließlich auf 75°C erwärmt und mit 15 g Essigsäure versetzt. Das abgekühlte Produkt wird abfiltriert, mit 600 ml Isopropanol/Wasser (85/15) und anschließend mit Isopropanol gewaschen. Nach dem Trocknen bei 50°C und 60 mbar werden 100 g eines zwitterionisch modifizierten Celluloseethers erhalten. Das Produkt weist einen Stickstoffgehalt von 2,4% N auf.

8. 32 g Cellulosepulver für die Chromatographie werden in 420 ml Aceton suspendiert und mit 55 g NaOH (20%ig) versetzt. Die erhaltene Suspension wird 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden bei 60°C 41,2 g 2,3-Epoxypropanol-1 innerhalb von 20 min zugetropft. Bei der gleichen Temperatur werden danach 56 g des Modifizierungsmittels gemäß Abschnitt I, 2, innerhalb von 15 min zugetropft. Der Ansatz wird weitere 4 h bei derselben Temperatur gerührt. Nach dem Abkühlen wird das Produkt durch Filtration isoliert, mit Aceton/Wasser (90/10) und mit Aceton gewaschen und schließlich bei 50°C und 60 mbar getrocknet. Der erhaltene zwitterionisch modifizierte Celluloseether enthält 2,4% Stickstoff.

9. 25 g Hydroxypropylcellulose des Handels (Brookfield-Viskosität, 2%ig: 5000 mPa s) werden in 125 ml Wasser bei einer Temperatur von 60°C suspendiert und mit 7,4 g NaOH (40%ig) versetzt. Anschließend werden 19,5 g des zwitterionischen Modifizierungsmittels gemäß Abschnitt I, 2, zugegeben. Der Ansatz wird 3 h bei derselben Temperatur gerührt. Anschließend wird mit 9 ml Eisessig versetzt und heiß filtriert. Das Produkt wird mehrmals mit warmem Wasser (60°C) gewaschen und bei 60°C und 60 mbar getrocknet. Die zwitterionische modifizierte Hydroxypropylcellulose weist einen Stickstoffgehalt von 0,5% N auf.

10. 25 g Methylhydroxyethylcellulose des Handels (Höppler-Viskosität, 2%ig: 4000 mPa s) werden in 140 ml Aceton suspendiert, mit 6,4 g NaOH (40%ig) versetzt und 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden bei Raumtemperatur 16,7 g des zwitterionischen Modifizierungsmittels gemäß Abschnitt I, 2, innerhalb von 20 min zugetropft. Der Ansatz wird 5 h bei 50°C gerührt. Danach werden 4 ml Essigsäure zugegeben. Der Celluloseether wird nach dem Abkühlen abfiltriert, mit Aceton/Wasser (90/10) und Aceton gewaschen und bei 50°C und 60 mbar getrocknet. Der zwitterionische Celluloseether weist einen Stickstoffgehalt von 2% N auf.

III Herstellung eines nicht erfindungsgemäßen Celluloseethers mit kationischen und anionischen Gruppen. Das Produkt entspricht der US-PS 34 72 840. Dort ist keine Herstellungsverfahren angegeben.

25 g Hydroxyethylcellulose des Handels (Brookfield-Viskosität, 2%ig: 15 000 mPa s) werden in 160 ml Aceton suspendiert, mit 12,5 g NaOH (40%ig) versetzt und 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden 23 g einer 50%igen wäßrigen Lösung von 3-Chlor-2-hydroxypropyltrimethylammoniumchlorid innerhalb von 15 min zugetropft. Danach wird auf 50°C erwärmt und 2 h bei dieser Temperatur gerührt. Nachfolgend werden bei einer auf 60°C erhöhten Temperatur 7,2 g Natriummonochloracetat zugegeben. Der Ansatz wird weitere 2,5 h bei dieser Temperatur gerührt. Nach dem Abkühlen wird abfiltriert, mit Aceton/Wasser (90/10) und Aceton gewaschen und bei 50°C und 60 mbar getrocknet. Der modifizierte Celluloseether weist einen Stickstoffgehalt von 1,9% N auf.

IV Verdickung wäßriger Tensidlösungen

In diesem Beispiel werden die verdickende Wirkung eines Cellulosebetains in Tensidlösungen und die Verträglichkeit dieses Cellulosebetains sowohl mit anionischen als auch mit kationischen Tensiden gezeigt. Zum Vergleich werden Lösungen mit Cellulosebetain des Standes der Technik angesetzt. Der kationisch und anionisch modifizierte Celluloseether entsprechend US-PS 34 72 840, dessen Herstellung in Abschnitt III beschrieben ist, löst sich nicht klar und vollständig in Wasser. Ein Cellulosebetain, welches entsprechend der JP-OS 80-43 165 (Beispiel 1) hergestellt worden ist, ist nicht klar löslich in Natriumlaurylsulfatlösungen. Das erfindungsgemäße Cellulosebetain, dessen Herstellung in Abschnitt II, 2, beschrieben ist, ist in wäßrigen Lösungen von Natriumlaurylsulfat und von Dodecyldimethylbenzylammoniumchlorid klar löslich.

Tensidlösungen unterschiedlicher Konzentration wird dieses Cellulosebetain zugesetzt, so daß die resultierenden Lösungen eine Konzentration von 1% Cellulosebetain enthalten. Die Viskositäten werden mit einem Contraves Rheomat 115 bei einem konstanten Schergefälle von $D = 167,2 \text{ s}^{-1}$ bestimmt. Die Viskositäten der reinen Tensidlösungen liegen im Bereich von 5 bis 11 mPa s. Die Ergebnisse sind in den folgenden Tabellen zusammengefaßt:

	Verdickung von Natriumlaurylsulfatlösungen		Verdickung von Dodecyldimethyl- benzylammoniumchloridlösungen	
	Tensidkonzentration Gew.-%	Viskosität [mPa s]	Tensidkonzentration Gew.-%	Viskosität [mPa s]
5	1	34	1	43,7
	2	37,5	2	58
	5	49,7	5	56,3
10	7,5	73	7,5	68
	10	77	10	69,3
	15	113,7	15	84,3

V Anwendungstechnische Prüfungen — Haarkonditionierung

15

1. Ausrüstung von Haaren mit erfindungsgemäßen betainischen Cellulosederivaten und betainischen und kationischen Cellulosederivaten des Standes der Technik

Die folgenden Cellulosederivate werden hinsichtlich ihrer konditionierenden Wirkung an Haaren untersucht:

20

A: Eine mit 3-Chlor-2-hydroxypropyltrimethylammoniumchlorid modifizierte Hydroxyethylcellulose entsprechend US-PS 34 72 840. Das Produkt weist einen Stickstoffgehalt von 1,7% N auf.

25

B: Eine mit 3-Chlor-2-hydroxypropyltrimethylammoniumchlorid und Natriumchloracetat modifizierte Hydroxyethylcellulose entsprechend US-PS 34 72 840, dessen Herstellung in Abschnitt III dieser Schrift beschrieben ist.

C: Eine mit 2-Chlorethyl-diethylamin und Natriumchloracetat modifizierte Hydroxyethylcellulose entsprechend Beispiel 1 der JP-OS 80-43 165.

D: Ein erfindungsgemäßes Cellulosederivat mit Betaingruppen. Die Herstellung ist in Abschnitt II, 2, beschrieben.

30

E: Ein erfindungsgemäßes Cellulosederivat mit Betaingruppen. Die Herstellung ist in Abschnitt II, 8, beschrieben.

15 cm langes chinesisches Feinhaar wird mit einem Blondiermittel des Handels 1 h entsprechend der angegebenen Vorschrift gebleicht und anschließend getrocknet. Die dem Blondiermittel beigefügte Pflegespülung wird nicht angewendet. Das nunmehr aufgehellte und geschädigte Haar wird zu Strähnen von jeweils etwa 1 g gebunden. Die Strähnen werden für 10 min bei 30°C in den oben beschriebenen Lösungen belassen. Anschließend werden sie 3 min mit lauwarmem fließendem Wasser gründlich gespült, 12 h an der Luft getrocknet und gekämmt. Mit jeder der Lösungen werden jeweils 3 Haarsträhnen behandelt.

Hinsichtlich Griff und Kämmbarkeit ergeben sich deutliche Unterschiede zwischen den verschiedenen behandelten Haarsträhnen, aufgrund derer die Cellulosederivate A bis D in eine Reihenfolge geordnet werden können, wobei die Cellulosederivate, die zum besten Ergebnis führen, zuerst genannt werden. Die Reihe wird ermittelt zu:

D > B > E > A > C > gebleichtes, nicht behandeltes Haar, wobei D und E erfindungsgemäße Cellulosederivate darstellen.

45

2. Behandlung von Haaren mit Shampoo-Zubereitungen, die erfindungsgemäße betainische Cellulosederivate und betainische und kationische Cellulosederivate des Standes der Technik enthalten

Mit den unter V 1. beschriebenen Cellulosederivaten A, B, C, D und E werden Shampoo-Zubereitungen, bestehend aus 1% Cellulosederivat, 20% Natriumlaurylsulfat, 4% Natriumchlorid und 75% Wasser, hergestellt. Daneben wird zum Vergleich eine Shampoo-Zubereitung, bestehend aus 20% Natriumlaurylsulfat, 4% Natriumchlorid und 76% Wasser, hergestellt.

Chinesisches Feinhaar wird, wie beschrieben, gebleicht und gebunden.

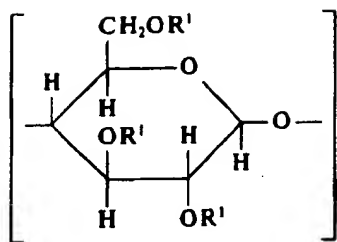
Jeweils eine Haarsträhne wird unter fließendem lauwarmem Wasser befeuchtet. Das nasse Haar wird mit einer erbsengroßen Menge der jeweiligen Shampoo-Zubereitung im Verlauf von 10 min gewaschen, dann mit lauwarmem fließendem Wasser gründlich ausgespült und mit dem Fön getrocknet. Mit jeder der Shampoo-Zubereitungen werden jeweils 3 Haarsträhnen in der angegebenen Weise behandelt.

Hinsichtlich Griff und Kämmbarkeit ergeben sich deutliche Unterschiede. Aufgrund der Ergebnisse lassen sich die Cellulosederivate in folgende Reihenfolge einordnen:

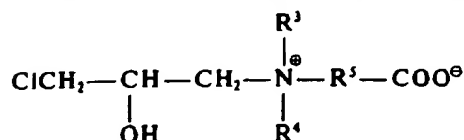
D > E > C > B > A > Shampoo ohne Cellulosederivate, D und E sind erfindungsgemäße Cellulosederivate.

Patentansprüche

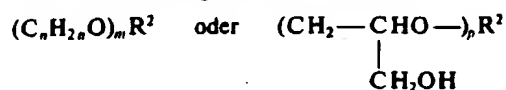
1. Betaingruppen aufweisende Polysaccharide mit wiederkehrenden Anhydroglucoseeinheiten der durchschnittlichen, allgemeinen Formel



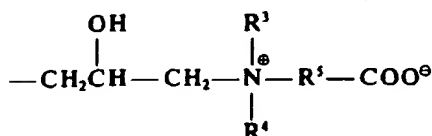
und N-(3-Chlor-2-hydroxypropyl)-N-carboxyalkyl-N,N-dialkylammonium-betaine der allgemeinen Formel



wobei die Reste R¹ gleich oder verschieden sind und Methyl,



Reste bedeuten, bei denen $n=2$ oder 3 , $m=0$ bis 10 , $p=0$ bis 10 sind und R² ein Wasserstoffatom oder die Betaingruppe der allgemeinen Formel

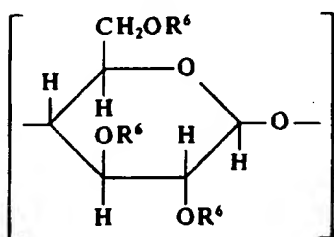


R³, R⁴ gleich oder verschieden sind und einen Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeuten und R⁵ ein zweiwertiger aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen ist, mit der Maßgabe, daß im Polysaccharidmolekül mindestens 0,5% der Reste R¹ die Bedeutung der Betaingruppe haben.

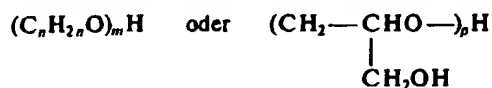
2. Polysaccharid nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß 5 bis 20% der Reste R¹ die Bedeutung einer Betaingruppe haben.

3. Polysaccharid nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß $n=2$, $m=0$ bis 10 und $p=0$ ist.

4. Verfahren zur Herstellung von Betaingruppen aufweisenden Polysacchariden gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Polysaccharide mit wiederkehrenden Anhydroglucoseeinheiten der durchschnittlichen, allgemeinen Formel



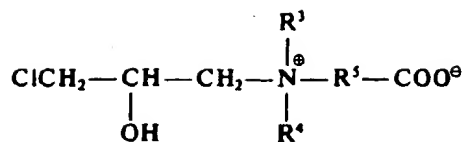
wobei die Reste R⁶ gleich oder verschieden sind und CH₃



Reste bedeuten,

bei denen n , m und p wie in Anspruch 1 definiert sind, jedoch höchstens 70% der Summe der Reste R⁶ Methylreste sein dürfen,

in einem gegebenenfalls Wasser enthaltenden polaren organischen Lösungsmittel aufschlämmt und, bezogen auf Anhydroglucoseeinheit, mindestens 0,1- bis 3molare Mengen NaOH zusetzt, die alkalische Suspension 10 bis 120 Minuten bei 0 bis 30°C stehen läßt und gegebenenfalls rührt, dann, bezogen auf Anhydroglucoseeinheiten, 0,1- bis 3molare Mengen der Verbindung der allgemeinen Formel



gelöst in Wasser oder einem gegebenenfalls Wasser enthaltenden polaren organischen Lösungsmittel, zugibt, bei Temperaturen von 30 bis 80°C unter Rühren 0,5 bis 12 Stunden reagieren läßt und nach beendeter Reaktion gegebenenfalls neutralisiert und das Produkt durch Filtrieren, Waschen und Trocknen isoliert.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß man die Polysaccharide in dem Lösungsmittel in solchen Mengen aufschlämmt, daß man eine 1 bis 25 Gew.-% Feststoff enthaltende Aufschlämmung erhält.

6. Verfahren nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß man der Aufschlämmung 0,5- bis 1,5molare Mengen NaOH, bezogen auf Anhydroglucoseeinheit, zugibt.

7. Verfahren nach Anspruch 4, 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß man NaOH in Form seiner wäßrigen Lösung zugibt.

8. Verwendung der Betaingruppen aufweisenden Polysaccharide nach Anspruch 1 in kosmetischen Zubereitungen, insbesondere zur Pflege der Haare.